発泡ポリスチレン廃物の水素化分解 によるエチルベンゼンの回収*

武 末 知 行**

Recovery of Ethylbenzene by Hydrocracking of Polystyrene Foam Waste*

by Tomoyuki Takesue**

Summary : As a means for recovering the ever increasing wastes of plastic products and utilizing them as one of the petrochemical resources, we have studied on the recovery of ethylbenzene by hydrocracking polystyrene foam wastes, and the effects of reaction conditions on the results are discussed below :

i) Urushibara Nickel B (U-Ni-B) catalyst was found to be the most effective catalyst. As for metallic oxide catalyst, those of alkaline earth had hydrocracking activity in the order of $\text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$.

ii) When the U-Ni-B catalyst was used at the rate of 10 wt% against samples and the reaction was carried out at the reaction temperature of 350°C, the initial hydrogen pressure of 80 kg/cm² and reaction time of 2 hours, the yield of the products were : ethylbenzene 94.5 wt%, toluene 3.7 wt%, styrene 1.5 wt% and the highboiling point material 0.3 wt%.

iii) The kind of sample and the polymerization degree of polystyrene foam had little effect on the yield of ethylbenzene.

1 緒 言

発泡ポリスチレンの生産実績は、昭和 44 年 73,792 t で、対前年比伸長率 36.5% と、全般的には依然として大幅な増加を続けている¹⁾。このように年々増加する発泡ポリスチレンの需要と同時に起こる廃棄物の問題は、他のプラスチック類と同様に現在、焼却あるいは埋立地に廃棄処分されているが、焼却の際の悪臭ガスの発生や、腐敗泥化しないことによる地盤固化の妨害等深刻な公害問題をひき起こし、その具体的処理法を検討することが望まれている²⁾。筆者はこれらプラスチック製品廃棄物よりの石油化学資源回收利用の一環として、発泡ポリスチレン廃物の水素化分解によるエチルベンゼン回収における反応諸条件の影響を比較検討したのでここに報告する。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

内容 300 ml のステンレス製電磁上下かきまぜ式オートクレーブ(坂下製作所製)材質 SUS 32 を使用し、あらかじめ約 160°C に加熱しておいたオートクレーブ中で発泡ポリスチレン 10 g を溶解させ^{脚注 1)}、室温まで放冷後触媒を充てんし、オートクレーブ中の空気を水素にて置換した後、一定初圧まで水素を圧入し、かきまぜながら加熱した。また一定量のベンゼンに発泡ポリスチレンを溶解させ同様の操作で分解させた場合もあわせ検討した。加熱は 100°C まで 15 分、200°C まで 25 分前後の速度であり、上下かきまぜ回数は毎分約 60 回とし、

温度の測定にはオートクレーブ用 L 字型温度計を使用した。所定温度に到達した点を反応開始時とし、一定時間反応を行なった後取り出し、扇風機によって冷却した。反応生成物は触媒をろ別した後ひょう量し生成量とし、反応生成物の一部をとり比重、屈折率を測定した。またガスクロマトグラフィーにより定性定量分析した。

2.2 試 料

(a) 発泡ポリスチレン 反応に使用した試料の発泡ポリスチレンは市販の型物発泡ポリスチレン板(大竹石綿 K K 製)で、その粘度平均分子量 20 万、融点 194~196°C、軟化点 92~98°C、見かけ比重 0.024、発泡率 20 倍、灰分 0.019% で、元素分析によって C, H 以外のものをほとんど含有していないことを確認した。また X 線回折の結果このポリマーが非結晶性のアタクチックポリマーであることを確認した。重合度の影響をみるために、日本オレフィン KK 製の型物発泡ポリスチレン用ビーズ(重合度^{脚注 2)} 3000, 4000, 7000)をそれぞれ使用し検討した。

(b) 水素 市販ボンベ入りのものをそのまま使用した。

(c) 触媒 反応に使用した触媒のうち漆原ニッケル-A (Ni 含有量 14.5 wt%) (以後 U-Ni-A と略記す) 漆原ニッケル-B (Ni 含有量 23.7 wt%) (以後 U-Ni-B と略記す) およびシリカ-アルミナ触媒 (SiO₂ 14.7 wt% Al₂O₃ 85.3 wt%)

脚注 1) 試料発泡ポリスチレンの加熱溶融によるカルボニル基の生成を懸念し、その IR スペクトルをとってみたが、 $\text{C}=\text{O}$ 基に基づく 1,720 cm⁻¹ 付近の吸収はほとんどみとめられなかった。

脚注 2) 重合度 3000 (比重 0.803, 融点 170°C, 発泡率 10 倍, 灰分 0.005%)
4000 (比重 0.819, 融点 176°C, 発泡率 10 倍, 灰分 0.008%)
7000 (比重 0.945, 融点 180°C, 発泡率 10 倍, 灰分 0.013%)

* 昭和 45 年 9 月 28 日受理 日本化学会第 23 年会 (1970 年 4 月 4 日) 研究発表講演会にて一部発表。

** 日本大学理工学部工業化学科 (東京都千代田区神田駿河台 1-8) Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University (1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

96) (以後 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ と略記す) は常法³⁾どおり調製し、その他のものは市販の試薬一般または特級品をそのまま使用した。

2.3 反応生成物の定性定量分析

(a) ガス状生成物 オートクレーブを冷却した後、ガス採取びんによりガス状生成物を取り出しガスクロマトグラフィーにより定性定量分析した。測定条件は、スクアラン-活性アルミナカラム 2m, 温度 80°C, Heガス 流速 30 ml/min であり、水素以外に CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 およびごく微量の $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の生成が認められた。Fig. 1 にそのガスクロマトグラムを示した。

Fig. 1 Gas-chromatograms of Hydrocracked Gas Products

(b) 液状生成物 液状生成物の分析には D.O.P.-C. 22 カラム 2m, 温度 150°C, He ガス流速 30 ml/min の測定条件で行ない、各生成物の定性確認および定量は各標準物質を使用し同定、定量した。液状生成物中の主生成物はエチルベンゼンで、その他にベンゼン、トルエン、スチレン、 α -メチルスチレンおよび β -メチルスチレンの生成が確認されたが、その他の高沸点物質は D.O.P. カラムには検出されなかった。Fig. 2-A にそのガスクロマトグラムを、Fig. 2-B に各反応生成物の沸点と保持時間との関係をそれぞれ示した。柘植⁴⁾のアクリロニトリル-ポリスチレン共重合体の熱分解によるガスクロマトグ

ラフィー分析結果ではブチルベンゼン (b.p. 180~190°C), ペンチルベンゼン (b.p. 200~210°C), ジフェニルプロパンおよびジフェニルブタン同族体 (b.p. 270~280°C) およびスチレン二量体 (b.p. 290~320°C) の生成が推定確認されている。本報ではエチルベンゼンに主眼をおき、 β -メチルスチレンより以上の未確認高沸点成分は総計からの差

Fig. 2-A Gas-chromatograms of Hydrocracked Products

Fig. 2-B Relation between Retention Time and Boiling Point

Table 1 Effect of the Kind of Catalyst

Experiment No.	Kind of Catalysts	Degree of Formation* wt%	Color of Products	Specific Gravity d_4^{20}	Refractive Index n_D^{20}	Yield of Hydrocracked Products wt%						
						Benzene	Toluene	Ethyl benzene	Styrene	α -Methyl Styrene	β -Methyl Styrene	High Boiling Substance
1	U-Ni-B	83.3	Colorless	0.9190	1.521	0.9	10.8	61.5	10.9	3.5	2.7	9.7
2	U-Ni-A	80.2	Colorless	0.9268	1.531	0.7	11.8	54.5	14.1	2.8	1.5	14.6
3	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	75.8	Yellowish brown	0.9082	1.548	0.9	8.8	34.1	12.1	2.0	0.7	41.4
5	Active carbon	71.3	Yellowish brown	0.9280	1.537	0.6	10.0	42.4	12.9	2.5	0.5	31.1
6	Molecular sieve 13X	80.7	Blackish brown	0.9310	1.536	0.5	9.6	41.6	13.2	1.7	0.2	33.2
7	Silica gel	82.2	Yellowish brown	0.9285	1.541	0.4	8.7	39.5	6.6	0.8	—	44.0
8	Activated alumina	81.5	Yellowish brown	0.9430	1.531	0.4	12.5	41.7	10.9	2.0	0.6	31.9
9	Fe_2O_3	78.4	Colorless	0.9430	1.541	0.7	10.4	37.3	12.0	1.5	—	38.1
10	CaO	80.6	Yellowish brown	0.9231	1.531	0.3	11.2	49.2	10.3	1.7	—	27.3
11	MgO	83.5	Yellowish brown	0.9248	1.534	0.4	11.0	40.0	6.8	0.7	—	41.1
12	CoO	76.5	Colorless	0.9277	1.546	0.9	8.7	36.2	5.5	1.9	—	46.8
13	B_2O_3	78.8	Blackish brown	0.9660	1.528	0.7	11.5	37.6	11.9	0.5	—	37.8
14	ZnO	80.7	Yellow brown	0.9314	1.545	0.8	9.5	44.3	9.3	0.9	—	35.2
15	Ni_2O_3	81.3	Colorless	0.9006	1.503	0.7	18.3	41.9	3.7	0.2	—	35.2
16	BaO	81.3	Blackish brown	0.9164	1.521	1.2	13.7	54.6	10.4	1.6	0.3	18.2
17	MoO_3	80.4	Yellow green	0.9397	1.535	1.9	10.5	47.0	10.4	1.8	0.3	28.1
18	PbO	81.1	Yellow brown	0.9538	1.525	0.7	6.4	41.4	10.0	1.4	0.2	39.9
19	TiO_2	80.5	Yellow brown	0.9594	1.557	1.0	6.4	33.4	10.3	1.0	—	47.9
20	Boiling bubble stone	81.2	Blackish brown	0.9634	1.560	0.7	4.9	36.3	9.0	0.7	—	48.4
21	Sb_2O_3	74.9	Yellow brown	0.9636	1.560	0.7	4.2	36.1	10.0	0.7	—	48.3
22	AlF_3	81.3	Yellow brown	0.9678	1.550	1.3	8.3	31.3	9.8	1.2	—	48.1
23	Clay activated	74.7	Blackish brown	0.9659	1.553	0.8	6.6	37.2	8.8	1.5	0.4	44.7
24	CaCO_3	82.2	Blackish brown	0.9678	1.541	1.0	9.7	35.5	10.5	0.8	—	42.5
25	No Catalyst	68.5	Blackish brown	0.9879	1.563	0.7	9.2	30.9	6.2	1.6	0.3	51.1

(Common reaction condition)

Reaction temperature 350°C, Catalyst 10 wt% (relative to the sample),

Initial pressure of H_2 50 kg/cm² (gauge), Reaction time 2 hr, Stirring 60 rpm

*Degree of Formation = $\frac{\text{The weight of liquid product resulted from hydrocracking (g)}}{\text{Sample weight of foaming polystyrene waste (g)}} \times 100$

引残量で表わした。

3 実験結果および考察

3.1 触媒の種類による影響

Table 1 に触媒の種類をかえ、水素初圧 50 kg/cm²、反応温度 350°C、反応時間 2 hr、試料量 10 g、触媒量 10 wt% (対試料) の一定条件で水素化分解を行なった結果を示した。U-Ni-B および U-Ni-A、酸化モリブデン、活性炭、モレキュラーシーブ 13 X、アルカリ土類金属酸化物等が有効な触媒であった。アルカリ土類金属酸化物の水素化分解活性はほぼ BaO > CaO > MgO の関係がみられ、金属元素の原子番号が大きいほど活性が大きくなるのが認められた。またこれら金属元素の塩基性と水素化分解活性とが同じ傾向を示していることから、触媒の活性点が塩基性点として作用しているものと考えられる。シリカゲルと活性アルミナではエチルベンゼンの収率においてはほとんど同じ活性を示したが、活性アルミナのほうがトルエンとスチレンがやや多く生成された。これは活性アルミナとシリカゲルの活性点および吸着点の相違によるものと思われる⁵⁾。すなわちアルミナは構造的に保有する OH⁻ によって C-H の炭素原子を攻撃できるのに対し、シリカゲルにはこれがないため分解活性に差異を生じたものであろう。Ni 触媒では Ni 含有量の多かった U-Ni-B のほうが U-Ni-A よりも活性が大きく、エチルベンゼンの収率は他の触媒を使用した時のほぼ 1.5 倍近くも増加した。このことから Ni 触媒は明らかにこの水素化分解反応における最適触媒であるといえる。また **Fig. 3** に各触媒を使用した場合における水素化分解液状生成物の屈折率と、トルエンおよびエチルベンゼン収率との関係を示した。トルエンの収率と液状生成物の屈折率との間にはかなりよい直線関係が認められたが、エチルベンゼンの場合には、ばらつきが大きく直線から大きくはずれるものもあり、屈折率との関係は結びつけ難い。

※The line represents the relation between the refractive index given in Table 1 and the yield of product resulted from hydrocracking

Fig. 3 Relation between Refractive Index of Liquid Product Resulted from Hydrocracking and Yield of Toluene and Ethylbenzene

3.2 反応温度の影響

各種触媒のうち、U-Ni-B 触媒と SiO₂-Al₂O₃ 触媒とをとり

Common reaction condition :
Catalyst U-Ni-B 10wt%
(relative to the sample)
Initial pressure of H₂ 50 kg/cm²
(gauge)

Stirring 60 rpm
Reaction time 2 hr

Fig. 4 Effect of the Reaction Temperature

Common reaction condition :
Catalyst SiO₂-Al₂O₃ 10 wt%
(relative to the sample)
Initial pressure of H₂ 50 kg/cm²
(gauge)

Stirring 60 rpm
Reaction time 2 hr

Fig. 5 Effect of the Reaction Temperature

あげそれら両触媒による反応諸因子の影響を検討することにした。**Fig. 4** と **Fig. 5** に反応温度の影響をそれぞれ示した。300°C においてはどちらの触媒を用いても分解はほとんど起こらず、水あめ状となり液状生成物は得られなかった。反応温度 350°C、反応時間 2 hr、水素初圧 50 kg/cm² で U-Ni-B 触媒の場合約 83 wt%、SiO₂-Al₂O₃ 触媒の場合約 76 wt% の液状生成物の生成率が得られた。エチルベンゼンやトルエンは、U-Ni-B 触媒では 400°C 以上で、SiO₂-Al₂O₃ 触媒では 450°C

(1) IR Spectrum of Sample of Foaming Polystyrene
(2),(3) IR Spectrum of Liquid Product Resulted from Hydrocracking.

Common reaction condition : Initial pressure H₂ 50 kg/cm² (gauge), Catalyst U-Ni-B 10wt% (relative to the sample)

Fig. 6 IR Spectrum of Liquid Product Resulted from Hydrocracking of Foaming Polystyrene

以上になると減少しはじめベンゼンが増加してくる。特に U-Ni-B 触媒の場合ベンゼン生成が 500°C で著しく増加してくるのは、生成したエチルベンゼン、トルエンおよびスチレンが Ni 触媒によって著しい二次的分解を受け、ベンゼンに変化したためと考えられる。Fig. 6 に U-Ni-B 触媒による水素化分解液状生成物の赤外線吸収スペクトルを示した。ポリスチレンの特性吸収ピークを示す 740 と 1,600 cm^{-1} 付近の吸収が弱くなり、ベンゼンの特性振動である 3,000~3,100, 1,482, 1,036 cm^{-1} の各吸収が強くなっていることから、温度の上昇に従ってポリマーの鎖が切断され、高温においてはベンゼンが増加してくることがわかる。

3.3 反応時間の影響

Fig. 7 および Fig. 8 に水素初圧 50 kg/cm^2 、反応温度 350~500°C、U-Ni-B 触媒、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒をそれぞれ使用した場合における反応時間の影響を、また Fig. 9 に反応温度 500°C におけるガス状生成物の経時変化をそれぞれ示した。反応温度 350~400°C では両触媒使用の場合ともに、反応時間 2 hr くらいまではエチルベンゼン、トルエン、スチレン等の一次分解生成物が増加しているのに対し、反応温度 350~400

°C の反応時間 3 hr 目および反応温度 500°C の 2 hr 目ごろではかなり減少しはじめ、とくに U-Ni-B 触媒では反応時間 30 min 以後で急激な一次分解生成物の減少が起こり、それにかわって二次分解生成物のベンゼンが急増している。また U-

Common reaction condition : Reaction temperature 500°C, Initial pressure of H₂ 50 kg/cm^2 (gauge), Reaction time 3 hr, Stirring 60 rpm

Fig. 9 Effect of Gas Product Resulted from Hydrocracking by Reaction Time

Common reaction condition : Catalyst U-Ni-B 10 wt% (relative to the sample), Initial pressure H₂ 50 kg/cm^2 (gauge), Stirring 60 rpm

Fig. 7 The Effect of Reaction Temperature and Time to Yield

Common reaction condition : Catalyst $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10wt% (relative to the sample), Initial pressure H₂ 50 kg/cm^2 (gauge), Stirring 60 rpm

Fig. 8 The Effect of Reaction Temperature and Time to Yield

Ni-B 触媒の場合には、Ni 触媒であるにもかかわらずスチレンおよびごく少量の α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンが生成しているが、これはおそらく Ni 触媒がポリマーの状態にあるスチレンの主鎖切断による熱分解反応が優先し、水素化が弱く併起しているためと思われる。この考察は触媒の量を増加し活性を強めた場合、明らかにエチルベンゼンの収率が直線的に増加し、スチレンおよび α -メチルスチレンと β -メチルスチレンの収率が減少する (Fig. 11 参照)、という事実によって裏付けされる。これらのことからエチルベンゼン生成のための最適反応時間は反応温度 350~400°C で 2 hr といえる。

3.4 水素初圧の影響

U-Ni-B 触媒を使用し反応温度 350°C、反応時間 2 hr での水素初圧の影響を Fig. 10 に示した。ほぼ水素初圧の一次に比例している。またトルエン、スチレン、 α -メチルスチレンおよび β -メチルスチレンの生成が水素初圧が高くなるほど抑制され、50~80 kg/cm^2 でほぼその効果は一定となっている。これは前述したように Ni 触媒が高い水素初圧によってある程

Common reaction condition : Catalyst U-Ni-B 10 wt% (relative to the sample), Reaction temperature 350°C, Reaction time 2 hr, Stirring 60 rpm

Fig. 10 Effect of Initial Pressure H₂

度その活性を強められても、ポリマーの障害によってまだいくぶん抑制されていることを示している。SiO₂-Al₂O₃ 触媒の場合においては、触媒そのものが水素化触媒でないため Fig. 11 のように高压の水素のもとでもほとんどエチルベンゼンやトルエン等の生成に影響を与えていない。SiO₂-Al₂O₃ 触媒においては水素圧力よりは反応温度の影響のほうが大きく作用し、主鎖の切断に関与してエチルベンゼンとトルエンの生成を促進するようである。

3.5 触媒量の影響

U-Ni-B 触媒を使用し、反応温度 350°C、反応時間 2hr での触媒量の影響を Fig. 12 に示した。エチルベンゼンの生成は触媒量のほぼ一次に比例している。したがって反応温度 350°C、反応時間 2hr でエチルベンゼン収率 85 wt% 以上を得るためには、触媒量を 20 wt% (対試料) 以上使用する必要がある。また SiO₂-Al₂O₃ 触媒の場合 Fig. 13 のようにエチルベンゼン収率には触媒量はあまり影響を与えず、トルエンの収率をやや増加させた。これは水素化分解によって生成されるトルエンのほかに試料の溶剤として使用したベンゼンと、分解によって生成されるエチルベンゼンが SiO₂-Al₂O₃ 触媒により不均化反応をくわすかながら生じたためではないかと思われる。これについては続報に報告する予定であるが、発泡ポリスチレンをベンゼン溶媒中で酸塩基触媒のもとに水素化分解するとキシレン類の生成が認められる事実によっても裏

Fig. 11 Effect of Initial Pressure H₂

Fig. 12 Effect of the Amount of Catalyst

Fig. 13 Effect of the Amount of Catalyst

付けされた。

3.6 試料濃度の影響

Fig. 14 に U-Ni-B 触媒で試料の発泡ポリスチレンをベンゼンに溶解して使用した場合における試料濃度の影響を示した。図より明らかなようにエチルベンゼン、スチレンの収率ともにほぼ試料濃度の一次に比例して増加している。このことは U-Ni-B 触媒の水素化分解活性が反応温度 350°C、反応時間 2hr の反応条件下では溶媒の希釈いかにかわらず、ほぼ一定であること、また、Fig. 12 から明らかなように試料に対する Ni 触媒の量、すなわち Ni 含有量が著しく依存していることを示すものである。

3.7 オートクレーブのかきまぜ回数の影響

U-Ni-B 触媒で試料をベンゼンに溶解して使用した場合におけるオートクレーブのかきまぜ回数の影響を Fig. 15 に示した。かきまぜ回数が 70 rpm 以上ではほとんどエチルベンゼン、トルエンおよびスチレンの収率に影響を与えなかった。したがってかきまぜ回数は 70 rpm あれば十分といえる。

3.8 試料重合度の影響

U-Ni-B 触媒で重合度 2,000, 3,000, 4,000, 7,000 の試料をベンゼンに溶解して使用した場合の影響を Fig. 16 に示した。エチルベンゼンの収率は、重合度 2,000 のほうが 7,000 より 8.3 wt% 低い、トルエンおよびスチレンの収率は、ほとんど変化ない。した

Fig. 14 Effect of Concentration of Sample of Foaming Polystyrene

Fig. 15 Effect of the Number of Stirring

Fig. 16 Effect of the Polymerization Degree

がって、全体的には試料重合度の水素化分解生成物への影響はほとんどないといえる。

4 水素化分解機構

発泡ポリスチレンの水素化分解機構も炭化水素の熱分解機構と同様に説明される。ポリスチレンの熱分解は古く Staudinger ら⁴⁾ によって行なわれ、その後熱分解機構について多くの研究がなされてきた^{7)~9)}。Cameron と Grassie ら¹⁰⁾ による真空中 335°C における熱分解反応では、彼らは“Weak Link”の切断が第3級水素の分子内転移機構によって起こり、フリーラジカル機構を含まないとしているのに対し、Jellink¹¹⁾、Madorsky^{12),13)} および神戸ら¹⁴⁾ の真空中および空気中での熱分解機構では、まず鎖状分子の熱運動によって“Weak Link”のほかに主鎖がでたらめに切断してフリーラジカルを生じ、続いて連鎖反応によって単量体を脱離するとしている。筆者の実験では水素を充てんしていることおよび密閉式のオートクレーブで反応させていること等によって、前述の反応機構より複雑となり一次的熱分解反応、水素化反応、二次的熱分解反応および水素化分解反応等の併行反応となっていると思われる。すなわち低温反応 (300~350°C) および短い反応時間では、エチルベンゼン、スチレン等の一次的熱分解および水素化反応生成物の収率が著しく低いのに反し、高温の反応 (400~500°C) および長時間の反応では、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等の二次的熱分解および水素化分解反応生成物の収率が增大することなどから、オートクレーブ使用での分解機構は流通式の反応器を用いた場合とはいくぶん異なった機構をとるものと考えられる。また水素化触媒の存在する場合は別として、無触媒および低活性触媒での分解反応では水素初圧の影響はほとんどなく、水素の代りに窒素を充てんして分解させた場合にもほぼ等しい分解結果 (ベンゼン 0.5 wt%, トルエン 10.3 wt%, エチルベンゼン 30.4 wt%, スチレン 6.7 wt%, α -メチルスチレン 2.0 wt%) が得られていることから、水素加圧下の分解でも第3級および第2級水素原子の引抜きによる連鎖移動反応が優先していることが推察できる。したがって著者の実験によるスチレン、エチルベンゼン、トルエン、ベンゼンの生成過程はつぎのように進行して行くものと考えられる。

スチレンの生成 スチレン単量体の生成は炭化水素の熱分解機構¹⁵⁾と同様に、フェニル基のついていない炭素にラジカルが生成し、 β 切断によってスチレンが生成されと考えられる。

エチルベンゼンの生成 エチルベンゼンは反応系中に水素が充てんされている場合にも、また水素が存在しない場合にも生成されることからつぎの経路が考えられる。

(1) 第3級および第2級水素原子の引抜きによる場合。

(2) スチレンの水素化および中間生成物の二次分解による場合。

トルエンの生成 トルエンは、スチレン、エチルベンゼンおよび中間生成物の二次分解による経路が考えられる。

ベンゼンの生成

ベンゼンの生成についてはつぎの場合が考えられる。

とくに反応温度が高く反応時間が長くなると、 C_2H_6 の生成が増加することから、高温反応および長時間反応の場合には、スチレンおよびエチルベンゼンと水素との反応経路が優先するものと思われる。またごく少量生成される β -メチルスチレン、 α -メチルスチレンは共にNi等の水素化触媒を使用した場合に、ほとんど生成されず低い反応温度(350°C)でしかも短い反応時間(1~2 hr)の時にのみ検出されることから、主鎖の切断があまりおこらない時期に、わずかに生成されるものと考えられる。

5 総 括

1) オートクレブを使用し、発ぼうポリスチレン廃物を水素化分解した場合におけるエチルベンゼン、スチレン、トルエンおよびベンゼンの収率におよぼす反応諸条件の影響を検討した。

2) 一定反応条件での各種触媒の水素化能は、Ni触媒がもっともよく、金属酸化物触媒では、アルカリ土類金属酸化物がつぎによく、その活性はほぼ $\text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ の順であった。

3) 一定反応条件下、U-Ni-B触媒、自製 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を使用した場合の触媒添加量とエチルベンゼン収率との関係では、U-Ni-B触媒では、触媒量のほぼ一次に比例するのに反し、自製 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒では触媒量に比例せず、収率はほぼ一定であった。

4) 反応温度が500°Cになるとエチルベンゼンの収率は減少し、逆にベンゼンの収率が増加する。350~400°Cでは α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンがごく少量生成するが、450~500°Cでは二次的分解をうけ減少する。

5) U-Ni-B触媒では水素初圧は高圧ほど短時間で高収率をあげることができ、U-Ni-B触媒10 wt% 対試料、水素初圧80 kg/cm²、反応温度350°C、反応時間2 hrで、エチルベンゼン収率94.5 wt%、トルエン3.7 wt%が得られた。

6) 試料発ぼうポリスチレンの重合度によるエチルベンゼン収率への影響は、ほとんど認められなかった。

7) 発ぼうポリスチレンの水素化分解機構も炭化水素の熱分解機構と同様に説明され、主鎖の切断、フリーラジカルの生成、連鎖反応による単量体の脱離、一次分解生成物の二次的分解等によって、エチルベンゼン、トルエン、スチレン、ベンゼンおよびごく少量の α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン等が生成される。

おわりに本研究に御協力いただいた本学学生、加藤稔、黒木健両君に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 石油誌, 13, (5), 407 (1970).
- 2) 化学と工業, 23, (5), 573 (1970); 日本経済, 昭和45年4月3日, p. 25; 朝日, 昭和45年8月19日, p. 9.
- 3) 触媒学会編, 触媒化学講座10, “元素別触媒便覧”, p. 174, 地人書館.
- 4) 柘植新, 奥本忠興, 武内次夫, 工化, 71, (10), 1634 (1968).
- 5) 触媒学会編, 触媒化学講座10, “元素別触媒便覧”, p. 198, 地人書館.
- 6) Staudinger, H. et al., *Ber.*, 59, 3019 (1926); 62, 241, 2406 (1929); *Ann.*, 17, 35 (1935).
- 7) Wall, L.A., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 41, 315 (1948).
- 8) Midgley, T.M., Henne, A.L., Leicester, H.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1961 (1936).
- 9) Whitby, G.S., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 315 (1936).
- 10) Cameron, G.G., Grassie, N., *Makromol. Chem.*, 53, 72 (1962).
- 11) Jellinek, H.H.G., *J. Polymer Sci.*, 3, 850 (1948); 4, 1, 13 (1949).
- 12) Madorsky, S.L., Straus, S., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 40, 417 (1948); *Ind. Eng. Chem.*, 40, 848 (1948).
- 13) Madorsky, S.L., Straus, S., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 63 A, 261 (1959).
- 14) 神戸博太郎, 柴崎芳夫, 高分子化学誌, 21, (225), 65 (1964).
- 15) 雨宮登三, “石油化学”, 121 (1959) 産業図書.